

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

2

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 253/30, 255/24		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/20166 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juli 1996 (04.07.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04985		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1995 (16.12.95)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 44 46 893.8 27. December 1994 (27.12.94) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Jahnstrasse 35, D-67141 Neuhofen (DE). SCHNURR, Werner [DE/DE]; Im Eulengeschiere 3, D-67273 Herxheim (DE). FLICK, Clemens [DE/DE]; Am Bildstockel 16, D-76863 Herxheim (DE). EBEL, Klaus [DE/DE]; Kranichweg 23, D-68623 Lampertheim (DE). WITZEL, Tom [DE/DE]; Kriemhildstrasse 34, D-67069 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). REHFINGER, Alwin [DE/DE]; Rosenstrasse 10, D-67112 Mutterstadt (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ALIPHATIC ALPHA,OMEGA-AMINONITRILES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALIPHATISCHEN ALPHA,OMEGA-AMINONITRILEN			
(57) Abstract			
<p>Aliphatic alpha,omega-aminonitriles are prepared by partially hydrogenating aliphatic alpha,omega-dinitriles at an increased temperature and pressure in the presence of a solvent and a catalyst. The catalyst contains (a) a compound based on a metal selected from the group made up of nickel, cobalt, iron, ruthenium and rhodium; (b) 0.01 to 25 % by weight in relation to (a) of a promoter based on a metal selected from the group comprising of palladium, platinum, iridium, osmium, copper, silver, gold, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, rhenium, zinc, cadmium, lead, aluminium, tin, phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, silicium, titanium, zirconium and rare earth metals; and (c) 0 to 5 % by weight in relation to (a) of a compound based on an alkaline or alkaline-earth metal, provided that component (a) not be based on iron or iron and a metal selected from the group comprising cobalt, ruthenium and rhodium when (b) is a promoter based on a metal selected from the group comprising titanium, manganese, chromium and molybdenum. Moreover, when component (a) is a compound based only on ruthenium or on rhodium, ruthenium and rhodium, or nickel and rhodium, promoter (b) may be dispensed with.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Herstellung von aliphatischen alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen alpha,omega-Dinitrilen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Katalysators, indem man einen Katalysator verwendet, der (a) eine Verbindung auf der Basis eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium und Rhodium, enthält, und (b) von 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (a), eines Promotors auf der Basis eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Palladium, Platin, Iridium, Osmium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Silicium, Titan, Zirkonium und Seltenerdmetalle, sowie (c) von 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a), einer Verbindung auf der Basis eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, enthält, mit der Maßgabe, daß die Komponente (a) nicht auf der Basis von Eisen oder Eisen und einem der Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cobalt, Ruthenium und Rhodium, besteht, wenn (b) ein Promotor auf der Basis eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Mangan, Chrom und Molybdän, ist sowie mit der weiteren Maßgabe, daß, wenn als Komponente (a) eine Verbindung auf der Basis von nur Ruthenium oder Rhodium oder Ruthenium und Rhodium oder Nickel und Rhodium gewählt wird, der Promotor (b) entfallen kann.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonien	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha,omega-Amino-nitrilen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen alpha,omega-Dinitrilen bei 10 erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Katalysators.

Die WO 92/21650 beschreibt die partielle Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril in Gegenwart eines Raney-Nickel- 15 Katalysators und Ammoniak als Lösungsmittel mit einer Ausbeute von 60% bei einem Umsatz von 70%. Als Nebenprodukt entsteht 9% von Hexamethylendiamin. Nachteilig an diesem Verfahren ist die geringe Standzeit des Katalysators.

20 In der US 2,257,814 und in der US 2,208,598 werden ebenfalls Herstellverfahren von 6-Aminocapronitril ausgehend von Adipodinitril beschrieben, wobei als Katalysatoren Raney-Cobalt, Eisen-, Nickel- und Cobalt- Katalysatoren auf verschiedenen Trägern eingesetzt werden. Nachteilig an diesen Verfahren sind die mit 50 25 bis 60% für technische Anwendungen zu niedrigen Selektivitäten.

Nach dem Verfahren der WO 93/16034 kann man die Ausbeute an Aminocapronitril dadurch steigern, daß man Adiponitril in Gegenwart von Raney-Nickel, einer Base wie Natrium-, Kalium-, Lithium- 30 oder Ammoniumhydroxid und einer Übergangsmetall-Komplexbindung, mit beispielsweise Eisen, Cobalt, Chrom oder Wolfram als Übergangsmetalle, und eines Lösungsmittels hydriert. Nach diesem Verfahren werden bei Umsätzen im Bereich von 45 bis 60% quantitative Ausbeuten an Aminocapronitril beschrieben. Nachteilig an 35 diesem Verfahren ist die Aufarbeitung der zumeist toxischen Übergangsmetall-Komplexverbindungen aus den erhaltenen Reaktionsgemischen.

In der EP-A 161,419 wird die partielle Hydrierung von Adipodinitril unter Verwendung eines Rhodium-haltigen Katalysators auf 40 einem Magnesiumoxid-Träger beschrieben. Bei einem Umsatz von 70% wird eine Selektivität von 94% erreicht. Nachteilig ist die aufwendige Herstellmethode der Rh/MgO-Katalysatoren (s. J. of Cat. 112 (1988), S. 145-156).

2

Die DE-A 4,235,466 beschreibt die Festbettthydrierung von Adiponitril zu 6-Aminocapronitril an nach einer speziellen Methode aus Eisenerz hergestellten Eisenschwamm-Katalysatoren (Vollkontakt), die nachträglich mit Cobalt, Titan, Mangan, Chrom, Molybdän, Ruthenium oder Iridium dotiert wurden. Aufgrund der geringen Oberfläche ($0,8 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigen diese Katalysatoren in der Regel erst bei hohen Drücken und hohen Temperaturen eine brauchbare Aktivität. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist der rasche Aktivitätsverlust: trotz Reduktion der Adiponitril- und Wasserstoff-Belastung, was üblicherweise zu einer Umsatzerhöhung führt, ging gemäß Beispiel 7 der Umsatz innerhalb von 24 h um 5 % zurück.

Die DE-A 848,654 beschreibt die kontinuierliche Festbett-
hydrierung von Adipodinitril an Palladium auf Kieselgel sowie an
Metallen der achten Gruppe des Periodensystems, wobei diese
Metalle bevorzugt als Spinelle eingesetzt werden. Wesentlicher
Nachteil dieser Katalysatoren ist deren unbefriedigende Stand-
zeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung
eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von aliphatischen
alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von Adipo-
dinitril, das die zuvor genannten Nachteile nicht aufweist, ins-
besondere sollte ein Verfahren gefunden werden, indem die ver-
wendeten Katalysatoren eine längere Standzeit im Vergleich zu
denjenigen aus dem Stand der Technik aufweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen
alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von ali-
phatischen alpha,omega-Dinitrilen bei erhöhter Temperatur und er-
höhtem Druck in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Kataly-
sators gefunden, indem man einen Katalysator verwendet, der

(a) eine Verbindung auf der Basis eines Metalls, ausgewählt aus
der Gruppe, bestehend aus Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium
und Rhodium, enthält und

(b) von 0,01 bis 25, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen
auf (a), eines Promotors auf der Basis eines Metalls, ausge-
wählt aus der Gruppe, bestehend aus Palladium, Platin,
Iridium, Osmium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram,
Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zinn,
Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Silicium, Titan, Zirkonium
und Seltenerdmetalle, sowie

(c) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (a), einer Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls, enthält,

5 mit der Maßgabe, daß die Komponente (a) nicht auf der Basis von Eisen oder Eisen und einem der Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cobalt, Ruthenium und Rhodium, besteht, wenn (b) ein Promotor auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Mangan, Chrom und Molybdän, 10 ist sowie mit der weiteren Maßgabe, daß, wenn als Komponente (a) eine Verbindung auf der Basis von nur Ruthenium oder Rhodium oder Ruthenium und Rhodium oder Nickel und Rhodium gewählt wird, der Promotor (b) gewünschtenfalls entfallen kann.

15 Bevorzugte Katalysatoren sind solche, in denen die Komponente (a) mindestens eine Verbindung auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe aus Nickel, Cobalt und Eisen, in einer Menge im Bereich von 10 bis 95 Gew.-% sowie Ruthenium und/oder Rhodium in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen 20 auf die Summe der Komponenten (a) bis (c), enthält,

die Komponente (b) mindestens einen Promotor auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Kupfer, Mangan, Rhenium, Blei, Aluminium und Phosphor, in einer Menge im 25 Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a), enthält, und

die Komponente (c) mindestens eine Verbindung auf der Basis der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Magnesium und 30 Calcium, in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% enthält.

Besonders bevorzugte Katalysatoren sind:

Katalysator A, enthaltend 90 Gew.-% Cobaltoxid (CoO), 5 Gew.-%

35 Manganoxid (Mn_2O_3), 3 Gew.-% Phosphorpentoxid und 2 Gew.-% Natriumoxid (Na_2O),

Katalysator B, enthaltend 20 Gew.-% Cobaltoxid (CoO), 5 Gew.-% Manganoxid (Mn_2O_3), 0,3 Gew.-% Silberoxid (Ag_2O), 70 Gew.-%

40 Siliciumdioxid (SiO_2), 3,5 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), 0,4 Gew.-% Eisenoxid (Fe_2O_3), 0,4 Gew.-% Magnesiumoxid (MgO) sowie 0,4 Gew.-% Calciumoxid (CaO), und

Katalysator C, enthaltend 20 Gew.-% Nickeloxid (NiO), 67,42

45 Gew.-% Siliciumdioxid (SiO_2), 3,7 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), 0,8 Gew.-% Eisenoxid (Fe_2O_3), 0,76 Gew.-% Magnesiumoxid (MgO),

1,92 Gew.-% Calciumoxid (CaO), 3,4 Gew.-% Natriumoxid (Na₂O) sowie 2,0 Gew.-% Kaliumoxid (K₂O).

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysatoren kann es sich 5 um Voll- oder Trägerkatalysatoren handeln. Als Trägermaterialien kommen beispielsweise poröse Oxide wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid und Zcolithe sowie Aktivkohle oder Mischungen davon in Betracht.

10 Die Herstellung erfolgt in der Regel derart, daß man Vorläufer der Komponenten (a) zusammen mit Vorläufern der Promotoren (Komponenten (b) und gewünschtenfalls mit Vorläufern der Spurenkomponenten (c) in Gegenwart oder Abwesenheit von Trägermaterialien (je nachdem welcher Katalysatortyp gewünscht ist) ausfällt, gewünschtenfalls den so erhaltenen Katalysatorvorläufer zu Strängen oder Tabletten verarbeitet, trocknet und anschließend calciniert. Trägerkatalysatoren sind im allgemeinen auch erhältlich, indem man den Träger mit einer Lösung der Komponenten (a), 15 (b) und gewünschtenfalls (c) tränkt, wobei man die einzelnen Komponenten gleichzeitig oder nacheinander zugeben kann, oder indem man die Komponenten (a), (b) und gewünschtenfalls (c) auf den Träger nach an sich bekannten Methoden aufsprüht.

20 25 Als Vorläufer der Komponenten (a) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der zuvor genannten Metalle wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Nitrate.

25 30 Als Vorläufer der Komponenten (b) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze oder Komplexsalze der zuvor genannten Metalle wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate sowie insbesondere Hexachloroplatinat in Betracht, vorzugsweise Nitrate und Hexachloroplatinat.

35 35 Als Vorläufer der Komponenten (c) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der zuvor genannten Alkalimetalle und Erdalkalimetalle wie Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Hydroxide und Carbonate.

40 45 Die Fällung erfolgt im allgemeinen aus wässrigen Lösungen, wahlweise durch Zugabe von Fällungsreagenzien, durch Änderung des pH-Wertes oder durch Änderung der Temperatur.

Üblicherweise trocknet man die so erhaltene Katalysatorvormasse im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150, vorzugsweise von 80 bis 120°C vor.

5 Das Calcinieren nimmt man üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500, wobei in Einzelfällen auch Temperaturen bis 1000°C verwendet werden können, vorzugsweise von 200 bis 450°C in einem Gasstrom aus Luft oder Stickstoff vor.

10 Nach dem Calcinieren setzt man die erhaltene Katalysatormasse im allgemeinen einer reduzierenden Atmosphäre aus ("Aktivierung"), beispielsweise indem man sie bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 250, vorzugsweise von 80 bis 180°C bei Katalysatoren auf der Basis von Ruthenium oder Rhodium als Komponente (a), oder im 15 Bereich von 200 bis 500, vorzugsweise von 250 bis 400°C bei Katalysatoren auf der Basis eines der Metalle ausgewählt aus der Gruppe aus Nickel, Cobalt und Eisen als Komponente (a) 2 bis 24 h einer Wasserstoff-Atmosphäre oder einer Gasmischung, enthaltend Wasserstoff und ein Inertgas wie Stickstoff, aussetzt. Die 20 Katalysatorbelastung beträgt hierbei bevorzugt 200 l pro 1 Katalysator.

Vorteilhaft führt man die Aktivierung des Katalysators direkt im Synthese-Reaktor durch, da hierdurch üblicherweise ein ansonsten 25 erforderlicher Zwischenschritt, nämlich die Passivierung der Oberfläche bei üblicherweise Temperaturen im Bereich von 20 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 35°C mittels Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen wie Luft, wegfällt. Die Aktivierung passivierter Katalysatoren nimmt man dann bevorzugt im Synthese-Reaktor bei 30 einer Temperatur im Bereich von 180 bis 500, vorzugsweise von 200 bis 350°C in einer Wasserstoff-haltigen Atmosphäre vor.

Die Katalysatoren können als Festbettkatalysatoren in Sumpf- oder Rieselfahrweise oder als Suspensionskatalysatoren eingesetzt 35 werden.

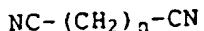
In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Eisenkatalysatoren ein, deren Oberflächen durch Zugabe von Oxiden wie Aluminiumoxid stabilisiert sind. Üblicherweise werden diese Zusätze durch 40 sammenschmelzen von Magnetit mit den oxidischen Zusätzen hergestellt, bevorzugt analog zu der in A.B. Stiles "Catalyst Manufacture" (1995), S. 167-168 beschriebenen Methode (siehe auch B.E. Leach, "Applied Industrial Catalysts, Vol. 3 (1984) S. 123, wo weitere Ammoniak-Synthesekatalysatoren beschrieben sind). Be- 45 vorzugte Zusätze sind Aluminiumoxid, Kaliumoxid und Calciumoxid.

Besonders bevorzugte Katalysatoren weisen eine BET-Oberfläche von größer als 5 m²/g, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 20, insbesondere 15 bis 20 m²/g (von frisch reduzierten und mit Aluminiumoxid promotierten Eisenkatalysatoren), auf (siehe 5 M.V. Twigg "Catalyst handbook", 2nd edition (1989) Frome, England, S. 397).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Eisenkatalysatoren bei Temperaturen von nicht größer als 500°C mit Wasserstoff reduziert und weisen üblicherweise einen Kohlenstoffgehalt von nicht größer als 0,4 Gew.-% auf. 10

Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren werden aliphatische alpha,omega-Dinitriile der allgemeinen Formel I

15

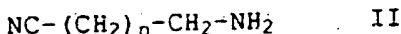


I

in der n eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 2, 3, 4, 5 und 6, bedeutet, eingesetzt. Besonders bevorzugte Verbindungen I 20 sind Bernsteinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril, Adipinsäuredinitril ("Adiponitril"), Pimelinsäuredinitril und Korksäuredinitril ("Suberonitril"), ganz besonders bevorzugt Adiponitril.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die vorstehend beschriebenen Dinitriile I in Gegenwart eines Lösungsmittels unter Verwendung eines Katalysators partiell zu aliphatische,omega-Aminonitriilen der allgemeinen Formel II

30



II

hydriert, wobei n die vorstehend genannte Bedeutung hat. Besonders bevorzugte Aminonitriile II sind solche, in denen n einen Wert von 2, 3, 4, 5 oder 6 hat, insbesondere 4, d.h. 4-Aminobutansäurenitril, 5-Aminopentansäurenitril, 6-Aminohexansäurenitril ("6-Aminocapronitril"), 7-Aminoheptansäurenitril und 8-Aminooctansäurenitril, ganz besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

Führt man die Umsetzung in einer Suspension durch, wählt man 40 üblicherweise Temperaturen im Bereich von 40 bis 150, vorzugsweise von 50 bis 100, besonders vorzugsweise von 60 bis 90°C; den Druck wählt man im allgemeinen im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise von 3 bis 10, besonders bevorzugt von 4 bis 9 MPa. Die Verweilzeiten sind im wesentlichen von der gewünschten Ausbeute, 45 Selektivität und dem gewünschten Umsatz abhängig; üblicherweise wählt man die Verweilzeit so, daß ein Maximum an Ausbeute er-

reicht wird, beispielsweise beim Einsatz von Adiponitril im Bereich von 50 bis 275, vorzugsweise von 70 bis 200 min.

Bei der Suspensionsfährweise setzt man als Lösungsmittel bevorzugt Ammoniak, Amine, Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin oder Alkohole, insbesondere Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Ammoniak. Zweckmäßig wählt man eine Dinitrilkonzentration im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 80, besonders vorzugsweise von 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Dinitril und Lösungsmittel.

Die Menge an Katalysator wählt man im allgemeinen so, daß die Katalysator-Menge im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Dinitril, beträgt.

Die Suspensionshydrierung kann man diskontinuierlich oder, bevorzugt kontinuierlich, in der Regel in der Flüssigphase durchführen.

Man kann die partielle Hydrierung auch diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Festbettreaktor in Riesel- oder Sumpffahrweise durchführen, wobei man üblicherweise eine Temperatur im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 90°C und einen Druck in der Regel im Bereich von 2 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 20 MPa wählt. Erfindungsgemäß führt man die partielle Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels, bevorzugt Ammoniak, Amine, Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin oder Alkohol, bevorzugt Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Ammoniak durch. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man einen Gehalt an Ammoniak im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt von 2 bis 6 g pro g Adipodinitril. Bevorzugt wählt man dabei eine Katalysatorbelastung im Bereich von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise von 0,3 bis 1,0 kg Adipodinitril/l*h. Auch hier kann man durch Veränderung der Verweilzeit den Umsatz und damit die Selektivität gezielt einstellen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man alpha,omega-Aminonitrile in guten Selektivitäten und mit nur geringen Mengen an Hexamethylendiamin. Des weiteren weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren ein deutlich längere Standzeit auf als vergleichbare Katalysatoren aus dem Stand der Technik. Die alpha,omega-Aminonitrile sind wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung von cyclischen Lactamen, insbesondere 6-Aminocapronitril für Caprolactam.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1: (Beispiel 2 in DE-A 848,654)

5 Ein Rohrreaktor von 4,5 m Länge und 0,6 cm Innendurchmesser wurde mit 105 ml (96 g) Katalysator, bestehend aus 2,3 Gew.-% PdO auf SiO₂ (Rest) befüllt und der Katalysator anschließend innerhalb von 48 h in einem Wasserstoffstrom (200 l/h) durch Erhöhung der Temperatur von 30°C auf 250°C drucklos aktiviert. Nach Absenkung 10 der Temperatur auf 120°C wurde dem Reaktor bei 180 bar ein Gemisch aus 55 ml/h Adipodinitril (ADN), 130 ml/h Ammoniak und 200 l/h Wasserstoff zugeführt. Das Adipodinitril setzte sich unter diesen Bedingungen zu 13 % um. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 87 Gew.-% ADN und 3,3 Gew.-% ACN (6-Amino-capronitril). 15 Der Katalysator verlor unter diesen Bedingungen pro Betriebsstunde 3 % seiner Anfangsaktivität.

Vergleichsbeispiel 2: (Beispiel 4 in DE-A 848,654)

20 Mit 4 Gew.-% CuO, 4 Gew.-% ZnO und 16,6 Gew.-% Co₂O₃ auf SiO₂ (Rest) als Katalysator wurde bei 80°C und 180 bar im gleichen Reaktor wie in Vergleichsbeispiel 1 ein Gemisch aus 55 ml/h Adipodinitril, 130 ml/h Ammoniak und 200 l/h Wasserstoff zu 50 % umgesetzt. Der Reaktionsaustrag bestand aus 50 Gew.-% ADN, 40 Gew.-% 25 ACN und 9 Gew.-% HMD (Hexamethylendiamin). Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 95°C stieg der Umsatz auf 69 %. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 31 Gew.-% ADN, 46 Gew.-% ACN und 21 Gew.-% HMD. Der Katalysator verlor unter diesen Bedingungen pro Betriebsstunde 1 % seiner Anfangsaktivität und die 30 Formkörper waren nach 60 h vollständig zerfallen.

Vergleichsbeispiel 3: (Beispiel 3 in DE-A 848,654)

Mit 7,5 Gew.-% CoO, 16 Gew.-% Fe₂O₃ auf SiO₂ (Rest) als Katalysator wurde bei 70°C und 180 bar im gleichen Reaktor wie in Vergleichsbeispiel 1 ein Gemisch aus 55 ml/h Adipodinitril, 130 ml/h Ammoniak und 200 l/h Wasserstoff zu 45 % umgesetzt. Der Reaktionsaustrag bestand im wesentlichen aus 55 Gew.-% ADN, 37 Gew.-% ACN und 7 Gew.-% HMD. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 85°C stieg der Umsatz auf 78 %. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 22 Gew.-% ADN, 48 Gew.-% ACN und 27 Gew.-% HMD. Der Katalysator verlor pro Betriebsstunde 0,5 % seiner Anfangsaktivität, innerhalb von 24 h 10 % seiner Anfangsaktivität.

Beispiel 1:

Ein Rohrreaktor von 2 m Länge und 2,5 cm Innendurchmesser wurde mit 750 ml (1534 g) Katalysator, bestehend aus 90 Gew.-% CoO, 5 Gew.-% Mn₂O₃, 3 Gew.-% P₂O₅ und 2 Gew.-% Na₂O, befüllt, und der Katalysator wurde anschließend innerhalb von 48 h in einem Wasserstoffstrom (500 l/h) durch Erhöhung der Temperatur von 30°C auf 280°C drucklos aktiviert. Nach Absenkung der Temperatur auf 60°C wurde dem Reaktor bei 200 bar ein Gemisch aus 400 ml/h Adipodinitril, 930 ml/h Ammoniak und 500 l/h Wasserstoff zugeführt. Das Adipodinitril setzte sich unter diesen Bedingungen zu 46 % um. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 54 Gew.-% ADN, 37 Gew.-% ACN und 9 Gew.-% HMD. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 70°C stieg der Umsatz auf 65 %. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 34,5 Gew.-% ADN, 46 Gew.-% ACN und 19,5 Gew.-% HMD. Der Katalysator zeigte nach 900 h bei unveränderter Aktivität noch die gleiche Selektivität wie Frischkatalysator. Die Formkörper des Katalysators waren nach dem Ausbau (nach 900 h) noch vollständig erhalten.

20

Beispiel 2:

Ein Rohrreaktor von 4,5 m Länge und 0,6 cm Innendurchmesser wurde mit 105 ml (96 g) Katalysator, bestehend aus 20 Gew.-% CoO, 5 Gew.-% Mn₂O₃, 0,3 Gew.-% Ag₂O, 70 Gew.-% SiO₂, 3,5 Gew.-% Al₂O₃, 0,4 Gew.-% Fe₂O₃, 0,4 Gew.-% MgO, 0,4 Gew.-% CaO befüllt und der Katalysator wurde anschließend innerhalb von 48 h in einem Wasserstoffstrom (200 l/h) durch Erhöhung der Temperatur von 30°C auf 250°C drucklos aktiviert. Nach Absenkung der Temperatur auf 90°C wurde dem Reaktor bei 180 bar ein Gemisch auf 55 ml/h Adipodinitril, 130 ml/h Ammoniak und 200 l/h Wasserstoff zugeführt. Das Adipodinitril setzte sich unter diesen Bedingungen zu 30 % um. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 65 Gew.-% ADN, 30 Gew.-% ACN und 4,7 Gew.-% HMD. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100°C stieg der Umsatz auf 71 %. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 29 Gew.-% ADN, 53 Gew.-% ACN und 18 Gew.-% HMD. Der Katalysator zeigte nach 300 h bei unveränderter Aktivität noch die gleiche Selektivität wie Frischkatalysator.

40

Beispiel 3:

Ein Rohrreaktor von 4,5 m Länge und 0,6 cm Innendurchmesser wurde mit 105 ml (96 g) Katalysator, bestehend aus 20,0 Gew.-% NiO, 67,42 Gew.-% SiO₂, 3,7 Gew.-% Al₂O₃, 0,8 Gew.-% Fe₂O₃, 0,76 Gew.-% MgO, 1,92 Gew.-% CaO, 3,4 Gew.-% Na₂O, 2,0 Gew.-% K₂O, befüllt und der Katalysator wurde anschließend innerhalb von 48 h in einem

10

Wasserstoffstrom (200 l/h) durch Erhöhung der Temperatur von 30°C auf 250°C drucklos aktiviert. Nach Absenkung der Temperatur auf 110°C wurde dem Reaktor bei 180 bar ein Gemisch aus 50 ml/h Adipodinitril, 130 ml/h Ammoniak und 200 l/h Wasserstoff zugeführt.

5 Das Adipodinitril setzte sich unter diesen Bedingungen zu 25 % um. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 75 Gew.-% ADN, 24 Gew.-% ACN und 0,5 Gew.-% HMD. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120°C stieg der Umsatz auf 60 %. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 40 Gew.-% ADN, 53 Gew.-% ACN 10 und 5 % HMD. Der Katalysator zeigte über 100 h eine konstante Aktivität.

Beispiel 4:

15 Langzeitversuch über 3000 h mit Katalysator wie Beispiel 1

Ein Rohrreaktor von 2 m Länge und 2,5 cm Innendurchmesser wurde mit 750 ml (1534 g) Katalysator, bestehend aus 90 Gew.-% Co 5 Gew.-% Mn₂O₃, 3 Gew.-% P₂O₅ und 2 Gew.-% Na₂O, gefüllt, und der 20 Katalysator wurde anschließend innerhalb von 48 h in einem Wasserstoffstrom (500 l/h) durch Erhöhung der Temperatur von 30°C auf 280°C drucklos aktiviert. Nach Absenkung der Temperatur auf 55°C (Eingang) bzw. 70°C (Ausgang) wurde dem Reaktor bei 200 bar ein Gemisch aus 400 ml/h Adipodinitril, 1900 ml/h Ammoniak und 25 500 l/h Wasserstoff zugeführt. Das Adiponitril setzt sich unter diesen Bedingungen zu 50 % um. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 50 Gew.-% ADN, 39 Gew.-% ACN und 11 Gew.-% HMD (ACN-Selektivität: 78 %, ACN + HMD-Selektivität: 100 %). Der Katalysator zeigte nach 3000 h bei unveränderter Aktivität noch die 30 gleiche Selektivität wie Frischkatalysator.

Beispiel 5

Katalysatorherstellung

35

Ein Fe-Katalysator wurde nach der in Catalyst Manufacture, A.B. Stiles, T.A. Koch (1995) S. 167/68 beschriebenen Methode durch Zusammenschmelzen von Fe-Oxid (Magnetit) mit den Promotoren Al₂O₃, K₂O als K₂CO₃ und CaO als Ca-Carbonat, danach Brechen und 40 Sieben der erstarrten Schmelze erhalten. Der Katalysator hatte im oxidischen Zustand folgende Zusammensetzung: 1,1 Gew.-% K₂O, 3,0 Gew.-% Al₂O₃, 2,3 Gew.-% CaO, Rest FeO/Fe₂O₃.

(BET-Oberfläche: 6,5 m²/g, nach zehnständiger Reduktion des Katalysators bei 450°C im H₂-Strom (drucklos) und anschließender Passivierung nach Abkühlung mit einem Luft-/Stickstoffgemisch).

Versuchsergebnis

3 in Reihe geschaltete Rohrreaktoren (Gesamtlänge 4,5 m, d = 6 mm) wurden mit 115 ml (303 g) Katalysator gefüllt und anschließend drucklos im Wasserstoffstrom (200 l/h) reduziert. Hierzu wurde die Temperatur innerhalb 24 h von 50°C auf 340°C angehoben und anschließend 72 h bei 340°C gehalten. Nach Absenken der Temperatur auf 120°C wurde dem Reaktor bei 250 bar ein Gemisch aus 55 ml/h ADN, 260 ml/h NH₃/h und 200 Nl Wasserstoff/h zugeführt.

10 Nach einer Anfahrphase von ca. 200 h wurde mit diesen Bedingungen ein ADN-Umsatz von 47 % erzielt. Das Reaktionsgemisch bestand im wesentlichen aus 53 Gew.-% ADN, 38 Gew.-% ACN und 8 % HMD (ACN-Selektivität: 80,9 %, ACN + HMD-Selektivität: 98 %). Ein solcher

15 Reaktionsaustrag wurde über eine Laufzeit von 400 h erhalten.

Beispiel 6

Katalysatorherstellung

20 Durch Auflösen von Kobaltnitrat, Kupfernitrat, Mangannitrat und Phosphorsäure in Wasser wurde eine Lösung hergestellt, die 9,3 Gew.-% Kobalt, 2,7 Gew.-% Kupfer, 0,9 Gew.-% Mangan und 0,5 Gew.-% H₃EO₄ enthielt. Durch Zugabe einer 20%igen Natrium-25 carbonatlösung wurde bei einer Temperatur von 50°C gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde gewaschen, bis im Waschwasser kein Natrium und Nitrat mehr nachweisbar waren. Der so erhaltene Feststoff wurde mit Wasser angemaischt und in einem Sprühturm versprührt (Eingangstemperatur = 550°C). Das Sprühgut wurde bei 500°C 30 getrocknet, gekollert und im Extruder zu Strängen von 4 mm Durchmesser verformt. Die Stränge wurden bei 100 bis 120°C getrocknet und 1 h bei 900°C calciniert.

35 Die so erhaltenen Stränge wurden bei 320°C im Wasserstoffstrom reduziert und bei Raumtemperatur mit Stickstoff/Luft-Gemisch passiviert.

Versuchsergebnisse

40 270 ml Autoklav (diskontinuierliche Versuche)

Einsatz: 36 g ADN, 54 g (89 ml) NH₃, 31 ml Katalysator (Formkörper)

45 Katalysator: 66 % CoO; 20 CuO; 7,3 % Mn₃O₄; 3,6 MoO₃; 0,1 % Na₂O; 3 % H₃PO₄ (53 g) (alle %-Angaben als Gew.-%)

12

Der Katalysator wurde vor Versuchsbeginn 10 h bei 200°C mit 20 l/h Wasserstoff behandelt.

Ergebnisse von Beispiel 6

5

	Temp./Druck [°C]bar]	Versuchs- dauer [h]	ACN- Ausb. [%]	HMD- Ausb. [%]	ACN-Se- lekt. [%]	Umsatz [%]
10	50/200	5	40	13	76	53
	50/200	6	44	17	72	61

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen alpha,omega-Dinitrilen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der
 - 10 (a) eine Verbindung auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium und Rhodium, enthält und
 - 15 (b) von 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf (a), eines Promotors auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Palladium, Platin, Iridium, Osmium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Silicium, Titan, Zirkonium und Seltenerdmetalle, sowie
 - 20 (c) von 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a), einer Verbindung auf der Basis eines Alkali- oder Erdalkalimetalles, enthält, mit der Maßgabe, daß die Komponente (a) nicht auf der Basis von Eisen oder Eisen und einem der Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cobalt, Ruthenium und Rhodium, besteht, wenn (b) ein Promotor auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Mangan, Chrom und Molybdän, ist sowie mit der weiteren Maßgabe, daß, wenn 25 als Komponente (a) eine Verbindung auf der Basis von nur Ruthenium oder Rhodium oder Ruthenium und Rhodium oder Nickel und Rhodium gewählt wird, der Promotor (b) gewünschtenfalls entfallen kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Trägerkatalysator ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Vollkatalysator ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in einer Suspension vornimmt.

14

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in einem Festbettreaktor vornimmt.

5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als alpha,omega-Dinitril Adipodinitril einsetzt unter Erhalt von 6-Aminocapronitril.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man 10 die Hydrierung bei einem Druck im Bereich von 2 bis 40 MPa durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 15 150°C durchführt.

20

25

30

35

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C253/30 C07C255/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C 253/30 C07C 255/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronical data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 16034 (DU PONT) 19 August 1993 cited in the application see claims ---	1-8
A	WO,A,92 21650 (DU PONT) 10 December 1992 cited in the application see claims ---	1-8
A	EP,A,0 161 419 (ALLIED CORP) 21 November 1985 cited in the application see claims ---	1-8
A	DE,A,42 35 466 (BAYER AG) 28 April 1994 cited in the application see the whole document ---	1-8
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

*& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 March 1996

10.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 PatenUaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,2 257 814. (G.W. RIGBY) 7 October 1941 cited in the application see the whole document	1-8
A	DE,C,848 654 (I.G. FARBENINDUSTRIE) 8 September 1992 cited in the application see the whole document	1-8
A	WO,A,93 12073 (DSM NV) 24 June 1993 see claims	1-8
A	EP,A,0 077 911 (ALLIED CORP) 4 May 1983 see claims	1-8
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 95/04985

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9316034	19-08-93	US-A- 5296628 EP-A- 0642493	22-03-94 15-03-95
WO-A-9221650	10-12-92	US-A- 5151543 CA-A- 2109231 EP-A- 0641315 JP-T- 6507909	29-09-92 01-12-92 08-03-95 08-09-94
EP-A-0161419	21-11-85	US-A- 4601859 JP-A- 60239451	22-07-86 28-11-85
DE-A-4235466	28-04-94	NONE	
US-A-2257814	07-10-41	NONE	
DE-C-848654		NONE	
WO-A-9312073	24-06-93	NL-A- 9102112 AU-B- 3268993 EP-A- 0618895 JP-T- 7502040	16-07-93 19-07-93 12-10-94 02-03-95
EP-A-0077911	04-05-83	US-A- 4389348 JP-A- 58088346	21-06-83 26-05-83

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C253/30 C07C255/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 16034 (DU PONT) 19.August 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-8
A	WO,A,92 21650 (DU PONT) 10.Dezember 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-8
A	EP,A,0 161 419 (ALLIED CORP) 21.November 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1-8
A	DE,A,42 35 466 (BAYER AG) 28.April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-8
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- * & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

26.März 1996

10.04.96

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sánchez García, J.M.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,2 257 814 (G.W. RIGBY) 7.Okttober 1941 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-8
A	DE,C.848 654 (I.G. FARBENINDUSTRIE) 8.September 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-8
A	WO,A,93 12073 (DSM NV) 24.Juni 1993 siehe Ansprüche	1-8
A	EP,A,0 077 911 (ALLIED CORP) 4.Mai 1983 siehe Ansprüche	1-8
1		

RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 95/04985

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9316034	19-08-93	US-A- EP-A-	5296628 0642493	22-03-94 15-03-95
WO-A-9221650	10-12-92	US-A- CA-A- EP-A- JP-T-	5151543 2109231 0641315 6507909	29-09-92 01-12-92 08-03-95 08-09-94
EP-A-0161419	21-11-85	US-A- JP-A-	4601859 60239451	22-07-86 28-11-85
DE-A-4235466	28-04-94	KEINE		
US-A-2257814	07-10-41	KEINE		
DE-C-848654		KEINE		
WO-A-9312073	24-06-93	NL-A- AU-B- EP-A- JP-T-	9102112 3268993 0618895 7502040	16-07-93 19-07-93 12-10-94 02-03-95
EP-A-0077911	04-05-83	US-A- JP-A-	4389348 58088346	21-06-83 26-05-83